

Rec'd PCT/PTO 23 DEC 2004

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
22. Januar 2004 (22.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/007371 A1(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C01G 9/04,  
B01D 3/36, C07C 253/3468161 Mannheim (DE). HADERLEIN, Gerd [DE/DE];  
Hochgewanne 93a, 67269 Grünstadt (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/007149

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-  
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).(22) Internationales Anmeldedatum:  
4. Juli 2003 (04.07.2003)(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO,  
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,  
UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 31 296.6 10. Juli 2002 (10.07.2002) DE(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): JUNGKAMP, Tim  
[DE/DE]; Friedrichstr. 19, 69207 Sandhausen (DE).  
SCHEIDEL, Jens [DE/DE]; Büttemer Weg 12, 69493  
Hirschberg (DE). LUYKEN, Hermann [DE/DE]; Brüs-  
seler Ring 34, 67069 Ludwigshafen (DE). BARTSCH,  
Michael [DE/DE]; Konrad-Adenauer-Str. 38, 67433  
Neustadt (DE). BAUMANN, Robert [DE/DE]; U 4, 18,

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR REMOVING WATER FROM A MIXTURE CONTAINING WATER AND ZINC CHLORIDE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ENTFERNUNG VON WASSER AUS EINER MISCHUNG, DIE WASSER UND ZINK-  
CHLORID ENTHÄLT

(57) Abstract: The invention relates to a method for removing water from a mixture containing water and zinc chloride. The invention is characterized in that said mixture containing water and zinc chloride is mixed with an aprotic, polar diluting agent whose boiling point, in the event of non-azeotropic formation of said diluting agent with water under the pressure conditions of the distillation mentioned below, is higher than the boiling point of water and is liquid at the boiling point of water or one azeotrope or heteroazeotrope with water is formed under the pressure and temperature conditions of the distillation mentioned below, and the mixture containing water, zinc chloride and the diluting agent is distilled while removing water or said azeotrope or said heteroazeotrope from this mixture while obtaining a water-free mixture containing zinc chloride and said diluting agent.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Entfernung von Wasser aus einer Mischung, enthaltend Wasser und Zinkchlorid, dadurch gekennzeichnet, daß mandie besagte Mischung, enthaltend Wasser und Zinkchlorid, mit einem aprotischen, polaren Verdünnungsmittel versetzt, dessen Siedepunkt im Falle der Nichtazeotrop-Bildung des genannten Verdünnungsmittels mit Wasser unter den Druckbedingungen der nachfolgend genannten Destillation höher ist als der Siedepunkt von Wasser und das an diesem Siedepunkt des Wassers flüssig vorliegt oder das ein Azeotrop oder Heteroazeotrop mit Wasser unter den Druck- und Temperaturbedingungen der nachfolgend genannten Destillation bildet, und die Mischung, enthaltend Wasser, Zinkchlorid und das Verdünnungsmittel, destilliert unter Abtrennung von Wasser oder des genannten Azetrops oder des genannten Heteroazeotrops von dieser Mischung und unter Erhalt einer wasserfreien Mischung, enthaltend Zinkchlorid und das besagte Verdünnungsmittel.

WO 2004/007371 A1

Verfahren zur Entfernung von Wasser aus einer Mischung, die Wasser und Zinkchlorid enthält

## 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Wasser aus einer Mischung, enthaltend Wasser und Zinkchlorid, dadurch gekennzeichnet, daß man

10

die besagte Mischung, enthaltend Wasser und Zinkchlorid, mit einem aprotischen, polaren Verdünnungsmittel versetzt,

dessen Siedepunkt im Falle der Nichtazeotrop-Bildung des genannten Verdünnungsmittels mit Wasser unter den Druckbedingungen der  
15 nachfolgend genannten Destillation höher ist als der Siedepunkt von Wasser und das an diesem Siedepunkt des Wassers flüssig vorliegt

20 oder

das ein Azeotrop oder Heteroazeotrop mit Wasser unter den Druck- und Temperaturbedingungen der nachfolgend genannten Destillation bildet,

25

und

die Mischung, enthaltend Wasser, Zinkchlorid und das Verdünnungsmittel, destilliert unter Abtrennung von Wasser oder des genannten  
30 Azetrops oder des genannten Heteroazeotrops von dieser Mischung und unter Erhalt einer wasserfreien Mischung, enthaltend Zinkchlorid und das besagte Verdünnungsmittel.

Wasserfreies Zinkchlorid oder wasserfreie Mischungen, die ein  
35 flüssiges Verdünnungsmittel und Zinkchlorid enthalten, stellen technisch wichtige Ausgangsverbindungen dar, die unter anderem Verwendung in der Galvanisierertechnik bei der Verzinkung von metallischen Materialien oder wegen der Lewis-Säure-Eigenschaften des Zinkchlorids als Katalysator oder Katalysatorbestandteil fin-  
40 den.

Nach solchen Verwendungen stellt sich bekanntermaßen das Problem, aus dem nach der Verwendung erhaltenen Gemisch das Zinkchlorid in einer solchen Form zurückzugewinnen, daß es einer technischen  
45 Verwendung erneut wieder zugeführt werden kann, üblicherweise in

Form von wasserfreiem Zinkchlorid oder wasserfreien Mischungen, die ein flüssiges Verdünnungsmittel und Zinkchlorid enthalten.

Üblicherweise fallen bei dieser Rückgewinnung Mischungen an, die 5 neben Zinkchlorid auch Wasser enthalten.

Die besondere Schwierigkeit besteht darin, aus solchen Mischungen wasserfreies Zinkchlorid oder wasserfreie Mischungen, die ein flüssiges Verdünnungsmittel und Zinkchlorid enthalten, zurückzu-  
10 gewinnen, wie beispielsweise aus Report of Investigations Nr. 9347, "Method for Recovering Anhydrous  $\text{ZnCl}_2$  from Aqueous Solutions", B.R. Eichbaum, L.E. Schultze, United States Department of the Interior, Bureau of Mines, 1991, Seite 1-10, ("RI 9347") bekannt.

15 Bei der Einengung von wässrigen Zinkchlorid-Lösungen erhält man wegen der hohen Löslichkeit von Zinkchlorid in Wasser eine hochviskose Mutterlauge, die sehr schwierig zu filtrieren ist, um das ausgefallene Zinkchlorid von der Mutterlauge abzutrennen.

20 So ist aus RI 9347, Seite 4, Tabelle 1 bekannt, daß bei der Trocknung von Zinkchlorid bei 70°C / 60 Tage bzw. bei 150°C / 8 Tage neben Zinkchlorid unbekannte Nebenprodukte erhalten werden. Zudem sind die genannten Trocknungszeiten für eine Rückgewinnung  
25 von Zinkchlorid unwirtschaftlich lang.

Gemäß RI 9347, Seite 4, Tabelle 2 wird beim Versuch, Zinkchlorid durch Sprühtrocknen einer Zinkchlorid-Lösung bei 100°C unter Luft darzustellen, kein Pulver, sondern eine feuchte Aufschlammung er-  
30 halten.

In der in RI 9347 auf Seite 2 zitierten Literatur, wie auch in RI 9347 selbst wird vorgeschlagen, Zinkchlorid aus einer wässrigen Lösung unter Ammoniak- oder Ammonium-chlorid-Zusatz als Zink-dia-  
35 min-dichlorid-Komplex auszufällen und aus diesem Zinkchlorid freizusetzen.

Wie aus RI 9347 ersichtlich, fällt bei diesem Verfahren kein reiner Zink-diamin-dichlorid-Komplex, sondern ein mit verschiedenen  
40 Zink-oxy- oder Zink-hydroxy-Verbindungen verunreinigter Zink-diamin-dichlorid-Komplex an.

Zudem beschreibt RI 9347 auf Seite 8, rechte Spalte, daß die Freisetzung von Zinkchlorid aus dem Zink-diamin-dichlorid-Komplex  
45 bei Temperaturen bis zu 400°C nicht vollständig erfolgt; bei Temperaturen oberhalb von 400°C werden nachteiligerweise explosive

Gasmischungen erhalten, die auf die Zersetzung des Ammoniaks zurückzuführen sind.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, das die Entfernung von Wasser aus einer Mischung, enthaltend Wasser und Zinkchlorid, auf technisch einfache und wirtschaftliche Weise ermöglicht.

Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden.

10

Gemäß erfindungsgemäßem Verfahren wird Wasser aus einer Mischung, enthaltend Wasser und Zinkchlorid, entfernt.

Das Mengenverhältnis von Wasser zu Zinkchlorid in der Ausgangsmischung ist an sich nicht kritisch. Mit zunehmendem Verhältnis von Zinkchlorid zu Wasser nimmt die Viskosität der Mischung deutlich zu, so daß die Handhabung der Mischung zunehmend aufwendiger wird.

20 Als vorteilhaft hat sich ein Anteil des Zinkchlorids an der Gewichtssumme aus Zinkchlorid und Wasser im Bereich von mindestens 0,01 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 0,1 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 0,25 Gew.-%, insbesondere bevorzugt mindestens 0,5 Gew.-% erwiesen.

25

Als vorteilhaft hat sich ein Anteil des Zinkchlorids an der Gewichtssumme aus Zinkchlorid und Wasser im Bereich von höchstens 60 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 35 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 30 Gew.-% erwiesen.

30

Die Ausgangsmischung kann aus Zinkchlorid und Wasser bestehen.

Die Ausgangsmischung kann neben Zinkchlorid und Wasser weitere Bestandteile enthalten, wie ionische oder nichtionische, organische oder anorganische Verbindungen, insbesondere solche, die mit der Ausgangsmischung homogen einphasig mischbar oder in der Ausgangsmischung löslich sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform kommt die Zugabe einer anorganischen oder organischen Säure in Betracht. Bevorzugt können solche Säuren eingesetzt werden, die unter den Destillationsbedingungen gemäß erfindungsgemäßem Verfahren einen Siedepunkt aufweisen, der niedriger ist als der Siedepunkt des aprotischen, polaren Verdünnungsmittels. Besonders bevorzugt kommen Halogenwasserstoffsäuren, wie HF, HCl, HBr, HI, insbesondere HCl in Betracht.

Die Menge der Säure kann vorteilhaft so gewählt werden, dass der pH-Wert der Mischung, enthaltend Wasser und Zinkchlorid, kleiner als 7 ist.

- 5 Die Menge der Säure kann vorteilhaft so gewählt werden, dass der pH-Wert der Mischung, enthaltend Wasser und Zinkchlorid, größer-gleich 0, vorzugsweise größer-gleich 1 ist.

Solche Ausgangsmischungen können vorteilhaft erhalten werden

- 10 durch Extraktion mit einem wasserhaltigen Extraktionsmittel, insbesondere mit Wasser, eines Reaktionsgemischs, das bei der Hydrocyanierung von Pentennitril in Gegenwart eines Katalysatorsystems, enthaltend Ni(0), einen oder mehrere phosphorhaltige Liganden und Zinkchlorid, zu Adipodinitril erhalten wurde.

15

Die Herstellung eines solchen Reaktionsgemischs ist an sich bekannt, beispielsweise aus US-A-4,705,881. Gemäß US-A-3,773,809 kann der Katalysator aus dem Reaktionsgemisch durch Extraktion, beispielsweise mit Cyclohexan, abgetrennt werden, wobei das Zink-

20 chlorid in dem den überwiegenden Teil des Adipodinitrils enthaltenden Produktstrom verbleibt. Zur Gewinnung von reinem Adipodinitril kann das Zinkchlorid in an sich bekannter Weise aus einem solchen Produktstrom durch Reaktion mit Ammoniak entfernt werden, wie beispielsweise in US-A-3,766,241 beschrieben.

25

Vorteilhaft kann man die Extraktion unter Bedingungen durchführen, unter denen das Extraktionsmittel und das Reaktionsgemisch zweiphasig vorliegen.

- 30 Setzt man Wasser als Extraktionsmittel ein, so haben sich Temperaturen von mindestens 0°C, vorzugsweise mindestens 5°C, insbesondere mindestens 30°C als vorteilhaft erwiesen.

- Setzt man Wasser als Extraktionsmittel ein, so haben sich Temperaturen von höchstens 200°C, vorzugsweise höchstens 100°C, insbesondere höchstens 50°C als vorteilhaft erwiesen.
- 35

- Hierdurch stellen sich Drücke im Bereich von  $10^{-3}$  bis 10 MPa, vorzugsweise von  $10^{-2}$  bis 1 MPa, insbesondere von  $5 \cdot 10^{-2}$  bis  $5 \cdot 10^{-1}$
- 40 MPa ein.

- Die Phasentrennung kann in an sich bekannter Weise in für solche Zwecke beschriebenen Apparaturen erfolgen, wie sie beispielsweise aus: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. B3, 5.
- 45 Ed., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1988, Seite 6-14 bis 6-22 bekannt sind.

Die für die Phasentrennung optimalen Apparaturen und Verfahrensbedingungen lassen sich dabei leicht durch einige einfache Vorversuche ermitteln.

5 Erfindungsgemäß versetzt man die besagte Mischung, enthaltend Wasser und Zinkchlorid, mit einem aprotischen, polaren Verdünnungsmittel, dessen Siedepunkt unter den Druckbedingungen der nachfolgend genannten Destillation höher ist als der Siedepunkt von Wasser und das an diesem Siedepunkt des Wassers flüssig vor-  
10 liegt. Die Zugabe von Wasser zu besagter Mischung kann vor der Destillation oder während der Destillation erfolgen.

Die Druckbedingungen für die nachfolgende Destillation sind an sich nicht kritisch. Als vorteilhaft haben sich Drücke von mindestens  $10^{-4}$  MPa, vorzugsweise mindestens  $10^{-3}$  MPa, insbesondere mindestens  $5 \cdot 10^{-3}$  MPa erwiesen.

Als vorteilhaft haben sich Drücke von höchstens 1 MPa, vorzugsweise höchstens  $5 \cdot 10^{-1}$  MPa, insbesondere höchstens  $1,5 \cdot 10^{-1}$  MPa er-  
20 wiesen.

In Abhängigkeit von den Druckbedingungen und der Zusammensetzung des zu destillierenden Gemischs stellt sich dann die Destillationstemperatur ein.

25 Bei dieser Temperatur liegt das aprotische, polare Verdünnungsmittel erfindungsgemäß flüssig vor. Im Sinne der vorliegenden Erfindung wird unter dem Begriff aprotisches, polares Verdünnungsmittel sowohl ein einzelnes Verdünnungsmittel wie auch ein Ge-  
30 misch solcher Verdünnungsmittel verstanden, wobei sich im Falle eines solchen Gemischs die erfindungsgemäßen, genannten physikalischen Eigenschaften auf dieses Gemisch beziehen.

Weiterhin weist das aprotische, polare Verdünnungsmittel erfindungsgemäß unter diesen Druck- und Temperaturbedingungen einen  
35 Siedepunkt auf, der im Falle der Nichtazeotrop-Bildung des Verdünnungsmittels mit Wasser höher als der von Wasser liegt, vorzugsweise um mindestens  $5^{\circ}\text{C}$ , insbesondere mindestens  $20^{\circ}\text{C}$ , und vorzugsweise höchstens  $200^{\circ}\text{C}$ , insbesondere höchstens  $100^{\circ}\text{C}$ .

40 Aprotische, polare organische und anorganische Verdünnungsmittel sind an sich bekannt, beispielsweise aus: Jerry March, Advanced Organic Chemistry, 2. Ed., Mc-Graw-Hill, International Student Edition, Hamburg, 8. Druck (1984), 1977, S. 331-336; Organikum,  
45 2. Nachdruck der 15. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissen-

schaften, Berlin, 1981, S. 226-227; Streitwieser/Heathcock, Organische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, 1980, S. 172.

In Betracht kommen beispielsweise Amide, insbesondere Dialkylamide, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N,N-Dimethylethylenharnstoff (DMEU), N,N-Dimethylpropylenharnstoff (DMPU), Hexamethylenphosphorsäuretriamid (HMPT), Ketone, Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen, wie Dimethylsulfoxid, Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid, Nitroaromaten, wie Nitrobenzol, Nitroalkane, wie Nitromethan, Nitroethan, Ether, wie Diether des Diethylenglykols, beispielsweise Diethylenglykoldimethylether, Alkylencarbonate, wie Ethylencarbonat, Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n-Butyronitril, n-Valeronitril, Cyanocyclopropan, Acrylnitril, Crotonitril, Allylcyanid, Pentennitrile.

15 Solche aprotischen, polaren Verdünnungsmittel können allein oder als Gemisch eingesetzt werden.

Solche aprotischen, polaren Verdünnungsmittel können weitere Verdünnungsmittel enthalten, vorzugsweise Aromaten, wie Benzol, Toluol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol, Aliphaten, insbesondere Cycloaliphaten, wie Cyclohexan, Methylcyclohexan, oder deren Gemische.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann man Verdünnungsmittel einsetzen, die mit Wasser ein Azeotrop oder Heteroazeotrop bilden. Die Menge an Verdünnungsmittel gegenüber der Menge an Wasser in dem Gemisch ist an sich nicht kritisch. Vorteilhaft sollte man mehr flüssiges Verdünnungsmittel einsetzen als den durch die Azeotrope abzudestillierenden Mengen entspricht, so daß überschüssiges Verdünnungsmittel als Sumpfprodukt verbleibt.

Setzt man ein Verdünnungsmittel ein, das mit Wasser kein Azeotrop bildet, so ist die Menge an Verdünnungsmittel gegenüber der Menge an Wasser in dem Gemisch an sich nicht kritisch.

35 Vorteilhaft kommen organische Verdünnungsmittel in Betracht, vorzugsweise solche mit mindestens einer Nitrilgruppe, insbesondere einer Nitrilgruppe.

40 In einer bevorzugten Ausführungsform kann man als Nitril ein aliphatisches, gesättigtes oder ein aliphatisches, olefinisch ungesättigtes Nitril einsetzen. Dabei kommen insbesondere Nitrile mit 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, insbesondere 4 Kohlenstoffatomen, gerechnet ohne die Nitrilgruppen, vorzugsweise Nitrilgruppe, in Betracht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kann man als Verdünnungsmittel ein aliphatisches, olefinisch ungesättigtes Mononitril, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-cis-Pentennitril, 2-trans-Pentennitril, 3-cis-Pentennitril, 3-trans-Pentennitril, 4-Pentennitril, E-2-Methyl-2-butennitril, Z-2-Methyl-2-butennitril, 2-Methyl-3-butennitril oder deren Gemische einsetzen.

2-cis-Pentennitril, 2-trans-Pentennitril, 3-cis-Pentennitril, 3-trans-Pentennitril, 4-Pentennitril, E-2-Methyl-2-butennitril, Z-2-Methyl-2-butennitril, 2-Methyl-3-butennitril oder deren Gemische sind bekannt und können nach an sich bekannten Verfahren, wie durch Hydrocyanierung von Butadien in Gegenwart von Katalysatoren, erhalten werden, beispielsweise gemäß US-A-3,496,215 oder die linearen Pentennitrile durch Isomerisierung von 2-Methyl-3-butennitril gemäß WO 97/23446.

Als besonders vorteilhaft kommen dabei solche Gemische der genannten Pentennitrile in Betracht, die 2-cis-Pentennitril, 2-trans-Pentennitril oder deren Gemische im Gemisch mit 3-cis-Pentennitril, 3-trans-Pentennitril, 4-Pentennitril, E-2-Methyl-2-butennitril, Z-2-Methyl-2-butennitril, 2-Methyl-3-butennitril oder deren Gemische enthalten. In solchen Gemischen findet bei der nachfolgenden Destillation eine Abreicherung von 2-cis-Pentennitril, 2-trans-Pentennitril, E-2-Methyl-2-butennitril, Z-2-Methyl-2-butennitril, 2-Methyl-3-butennitril oder deren Gemische statt, da diese mit Wasser Azeotrope bilden, die niedriger siedend als die Azeotrope von 3-cis-Pentennitril, 3-trans-Pentennitril, 4-Pentennitril oder deren Gemische mit Wasser. Bei dieser Ausführungsform erhält man nach der Destillation ein Gemisch enthaltend 3-cis-Pentennitril, 3-trans-Pentennitril, 4-Pentennitril oder deren Gemische und wasserfreies Zinkchlorid als Produkt des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Dieses Produkt kann vorteilhaft zur weiteren Hydrocyanierung in Gegenwart eines Katalysators zu Adipodinitril eingesetzt werden. Eine Abreicherung von 2-cis-Pentennitril, 2-trans-Pentennitril, E-2-Methyl-2-butennitril, Z-2-Methyl-2-butennitril, 2-Methyl-3-butennitril ist dabei insoweit vorteilhaft, als daß diese Verbindungen der genannten Hydrocyanierung erheblich schlechter zugänglich sind als 3-cis-Pentennitril, 3-trans-Pentennitril, 4-Pentennitril oder deren Gemische.

Setzt man als Verdünnungsmittel 2-cis-Pentennitril, 2-trans-Pentennitril, 3-cis-Pentennitril, 3-trans-Pentennitril, 4-Pentennitril, E-2-Methyl-2-butennitril, Z-2-Methyl-2-butennitril, 2-Methyl-3-butennitril oder deren Gemische ein, so haben sich Mengenverhältnisse von Pentennitril zu Zinkchlorid von mindestens 0,5



mol/mol, vorzugsweise mindestens 5 mol/mol, besonders bevorzugt mindestens 15 mol/mol als vorteilhaft erwiesen.

Setzt man als Verdünnungsmittel 2-cis-Pentennitril, 2-trans-Pentennitril, 3-cis-Pentennitril, 3-trans-Pentennitril, 4-Pentennitril, E-2-Methyl-2-butennitril, Z-2-Methyl-2-butennitril, 2-Methyl-3-butennitril oder deren Gemische ein, so haben sich Mengenverhältnisse von Pentennitril zu Zinkchlorid von höchstens 10000 mol/mol, vorzugsweise höchstens 5000 mol/mol, besonders bevorzugt  
10 höchstens 2000 mol/mol als vorteilhaft erwiesen.

Erfindungsgemäß destilliert man die Mischung, enthaltend Wasser, Zinkchlorid und das Verdünnungsmittel, unter Abtrennung von Wasser von dieser Mischung und unter Erhalt einer wasserfreien Mischung, enthaltend Zinkchlorid und das besagte Verdünnungsmittel.  
15

Im Falle von Pentennitril als Verdünnungsmittel kann man die Destillation vorteilhaft bei einem Druck von höchstens 200 kPa, vorzugsweise höchstens 100 kPa, insbesondere höchstens 50 kPa, besonders bevorzugt höchstens 20 kPa durchführen.  
20

Im Falle von Pentennitril als Verdünnungsmittel kann man die Destillation vorteilhaft bei einem Druck von mindestens 1 kPa, vorzugsweise mindestens 5 kPa, besonders bevorzugt 10 kPa durchführen.  
25

Die Destillation kann vorteilhaft durch einstufige Verdampfung, bevorzugt durch fraktionierende Destillation in einer oder mehreren, wie 2 oder 3 Destillationsapparaturen erfolgen.  
30

Dabei kommen für die Destillation hierfür übliche Apparaturen in Betracht, wie sie beispielsweise in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3. Ed., Vol. 7, John Wiley & Sons, New York, 1979, Seite 870-881 beschrieben sind, wie Siebbodenkolonnen, Glockenbodenkolonnen, Packungskolonnen, Füllkörperkolonnen, Kolonnen mit Seitenabzug oder Trennwandkolonnen.  
35

Die Destillation kann diskontinuierlich erfolgen.

40 Die Destillation kann kontinuierlich erfolgen.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung wird unter wasserfreiem Zinkchlorid ein solches mit einem Gehalt an Wasser, bezogen auf die Gewichtssumme aus Zinkchlorid und Wasser, von weniger als  
45 500 Gew.-ppm, vorzugsweise weniger als 50 Gew.-ppm, und mindestens gleich 0 Gew.-ppm verstanden.

## Beispiele

Die in den Beispielen angegebenen Gew.-% oder Gew.-ppm-Angaben beziehen sich, soweit nicht anders bezeichnet, auf das Gesamtge-  
5 wicht der jeweiligen Mischung.

Der Gehalt an Zn oder Zinkchlorid wurde mittels Atomemissions-  
spektrometrie bestimmt.

10 Der Gehalt an Chlor wurde nach Methode Schoeniger bestimmt.

Die Konzentrationen an Wasser wurden durch Titration nach Karl-  
Fischer-Methode potentiometrisch bestimmt.

## 15 Beispiel 1

In einer kontinuierlich betriebenen Vakuum-Destillationskolonne mit Metallgewebepackung (Typ CY, Fa. Sulzer Chemtech, Innendurchmesser  $\varnothing = 50$  mm, Höhe 130 cm) mit einem Dünnschichtverdampfer als  
20 Wärmeüberträger am Kolonnensumpf, einem bei 30°C betriebenen Kondensator am Kopf und einem auf 0°C gekühlten Phasentrenngefäß im Rücklauf wurden 240 g/h einer Lösung von 30 Gew.-% Zinkchlorid in trans-3-Pentennitril mit einem Wassergehalt von 0.4 Gew.-% oberhalb der Gewebepackung in die Destillationskolonne dosiert. Bei  
25 einem Druck von  $p = 100$  kPa(absolut) wurde bei 344 K als Destillat am Kondensator ein zweiphasiges Gemisch erhalten. Die obere, im wesentlichen aus trans-3-Pentennitril bestehende Phase wurde kontinuierlich auf den Kolonnenkopf zurückgefahren. Die untere Phase bestand im wesentlichen aus Wasser und wurde kontinuierlich  
30 aus dem Phasentrenngefäß abgepumpt. Über Sumpf wurde eine homogene Lösung von  $\text{ZnCl}_2$  in trans-3-Pentennitril bei 348 K abgetrennt. Nach 17 h Laufzeit der Destillation war der Wasseranteil im Sumpfaustrag auf 76 Gew.-ppm  $\text{H}_2\text{O}$ , nach 41 h auf 50 Gew.-ppm angereichert.

35

## Beispiel 2

4 kg des in Beispiel 1 erhaltenen Sumpfaustrages wurden mit 1 kg trans-3-Pentennitril und 500 g Wasser versetzt. Die homogene Mi-  
40 schung wurde mit einer Dosierate von 206 g/h in die wie in Beispiel 1 betriebene Destillationskolonne dosiert.

Der Sumpfaustrag enthielt nach 24 h kontinuierlichen Betriebs 350 Gew.-ppm Wasser, 16.9 Gew.-% Chlor berechnet als Cl und 15.5  
45 Gew.-% Zn, jeweils bezogen auf Gesamtgewicht der Lösung; daraus

10

leitet sich ein experimentell gefundenes Cl:Zn -Verhältnis von 2.01 ab.

Gaschromatographische Analyse durch Derivatisierung mit MSTFA  
5 (2,2,2-trifluoro-N-methyl-N-(trimethylsilyl)acetamid) zeigte keine nachweisbaren Mengen an Verseifungsprodukt 3-Pentensäure.

Analyse auf polymere Abbauprodukte durch Gelpermeationschromatographie ergab keine nachweisbaren Mengen an polymerem Produkt.

10

Die so erhaltene Zinkchloridlösung in 3-Pentennitril kann in der Hydrocyanierung von 3-Pentennitril in Gegenwart von Nickel(0)-Phosphitkatalysatoren eingesetzt werden und zeigt keinen Aktivitätsunterschied zu einer frisch aus 3-Pentennitril und wasser-  
15 freiem Zinkchlorid hergestellten Lösung.

20

25

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung von Wasser aus einer Mischung, ent-  
haltend Wasser und Zinkchlorid, dadurch gekennzeichnet, daß  
man  
die besagte Mischung, enthaltend Wasser und Zinkchlorid, mit  
einem aprotischen, polaren Verdünnungsmittel versetzt,  
dessen Siedepunkt im Falle der Nichtazeotrop-Bildung des ge-  
nannten Verdünnungsmittels mit Wasser unter den Druckbedin-  
gungen der nachfolgend genannten Destillation höher ist als  
der Siedepunkt von Wasser und das an diesem Siedepunkt des  
Wassers flüssig vorliegt  
oder  
das ein Azeotrop oder Heteroazeotrop mit Wasser unter den  
Druck- und Temperaturbedingungen der nachfolgend genannten  
Destillation bildet,  
und  
die Mischung, enthaltend Wasser, Zinkchlorid und das Verdün-  
nungsmittel, destilliert unter Abtrennung von Wasser oder des  
genannten Azetrops oder des genannten Heteroazeotrops von  
dieser Mischung und unter Erhalt einer wasserfreien Mischung,  
enthaltend Zinkchlorid und das besagte Verdünnungsmittel.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Verdünnungsmittel ein  
organisches Verdünnungsmittel ist.
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei das organische Verdünnungs-  
mittel mindestens eine Nitrilgruppe aufweist.
4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei man als organisches Verdün-  
nungsmittel ein aliphatisches, gesättigtes oder ein aliphati-  
sches, olefinisch ungesättigtes Nitril einsetzt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei das Verdünnungs-  
mittel unter den Destillationsbedingungen ein Azeotrop oder  
Heteroazeotrop mit Wasser ausbilden kann.
6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei man als organisches Verdün-  
nungsmittel ein aliphatisches, olefinisch ungesättigtes Ni-  
tril ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-cis-Pentenni-

12

tril, 2-trans-Pentennitril, 3-cis-Pentennitril, 3-trans-Pentennitril, 4-Pentennitril, E-2-Methyl-2-butennitril, Z-2-Methyl-2-butennitril, 2-Methyl-3-butennitril oder deren Gemische einsetzt.

5

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei die Mischung, enthaltend Wasser und Zinkchlorid einen pH-Wert von kleiner als 7 aufweist.

10 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, wobei die Mischung, enthaltend Wasser und Zinkchlorid einen pH-Wert im Bereich von 0 bis kleiner als 7 aufweist.

9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, wobei man die Mischung, enthaltend Wasser und Zinkchlorid, mit einer Säure versetzt.

15

10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei man als Säure HCl einsetzt.

20

25

30

35

40

45

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/07149

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C01G9/04 B01D3/36 C07C253/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01G B01D C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 00 38813 A (BOYD STEVEN D ; MINNESOTA MINING & MFG (US)) 6 July 2000 (2000-07-06) page 2, line 1 - line 11 page 3, line 13 - line 21 page 4, line 28 - page 5, line 21 page 6, line 17 - page 7, line 13 page 23, line 6 - page 24, line 9 claims 1,5,7-11	1-10
Y	GB 469 352 A (AUTOXYGEN INC) 23 July 1937 (1937-07-23)	1,2
A	page 1, line 23 - line 75 example 2	3-10
-/-		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 October 2003

Date of mailing of the international search report

07/11/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stiebel, E

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/07149

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 372 922 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 13 June 1990 (1990-06-13)	1,2
A	page 8, line 1 -page 9, column 17; claims 7,15-17	3-10
A	--- US 3 766 241 A (DRINKARD W) 16 October 1973 (1973-10-16) cited in the application the whole document	1-10
A	--- EP 0 268 448 A (DU PONT) 25 May 1988 (1988-05-25) cited in the application the whole document -----	1-10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/07149

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0038813	A	06-07-2000	WO 0038813 A1	06-07-2000
			AU 2097899 A	31-07-2000
			CA 2353480 A1	06-07-2000
			EP 1144066 A1	17-10-2001
			JP 2002533206 T	08-10-2002
<hr/>				
GB 469352	A	23-07-1937	BE 417720 A	
<hr/>				
EP 0372922	A	13-06-1990	CA 2004654 A1	09-06-1990
			DE 68913672 D1	14-04-1994
			DE 68913672 T2	25-08-1994
			EP 0372922 A2	13-06-1990
			JP 2899027 B2	02-06-1999
			JP 3086861 A	11-04-1991
			KR 9300147 B1	09-01-1993
			US 5175309 A	29-12-1992
<hr/>				
US 3766241	A	16-10-1973	BE 783930 A1	18-09-1972
			CA 968372 A1	27-05-1975
			DE 2225732 A1	07-12-1972
			FR 2139030 A1	05-01-1973
			GB 1353870 A	22-05-1974
			IT 955857 B	29-09-1973
			JP 55047031 B	27-11-1980
			NL 7207070 A	28-11-1972
<hr/>				
EP 0268448	A	25-05-1988	US 4705881 A	10-11-1987
			CA 1297499 C	17-03-1992
			DE 3773129 D1	24-10-1991
			EP 0268448 A1	25-05-1988
			JP 2521777 B2	07-08-1996
			JP 63135363 A	07-06-1988
			KR 9506896 B1	26-06-1995
<hr/>				



PCT/E 03/07149

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/07149

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 372 922 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 13. Juni 1990 (1990-06-13)	1,2
A	Seite 8, Zeile 1 -Seite 9, Spalte 17; Ansprüche 7,15-17	3-10
A	US 3 766 241 A (DRINKARD W) 16. Oktober 1973 (1973-10-16) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-10
A	EP 0 268 448 A (DU PONT) 25. Mai 1988 (1988-05-25) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-10

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/07149

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0038813 A	06-07-2000	WO 0038813 A1	06-07-2000
		AU 2097899 A	31-07-2000
		CA 2353480 A1	06-07-2000
		EP 1144066 A1	17-10-2001
		JP 2002533206 T	08-10-2002
GB 469352 A	23-07-1937	BE 417720 A	
EP 0372922 A	13-06-1990	CA 2004654 A1	09-06-1990
		DE 68913672 D1	14-04-1994
		DE 68913672 T2	25-08-1994
		EP 0372922 A2	13-06-1990
		JP 2899027 B2	02-06-1999
		JP 3086861 A	11-04-1991
		KR 9300147 B1	09-01-1993
		US 5175309 A	29-12-1992
US 3766241 A	16-10-1973	BE 783930 A1	18-09-1972
		CA 968372 A1	27-05-1975
		DE 2225732 A1	07-12-1972
		FR 2139030 A1	05-01-1973
		GB 1353870 A	22-05-1974
		IT 955857 B	29-09-1973
		JP 55047031 B	27-11-1980
		NL 7207070 A	28-11-1972
EP 0268448 A	25-05-1988	US 4705881 A	10-11-1987
		CA 1297499 C	17-03-1992
		DE 3773129 D1	24-10-1991
		EP 0268448 A1	25-05-1988
		JP 2521777 B2	07-08-1996
		JP 63135363 A	07-06-1988
		KR 9506896 B1	26-06-1995